

⑫公開特許公報 (A)

昭54—138531

⑤Int. Cl.²

識別記号

⑤日本分類

庁内整理番号

⑬公開 昭和54年(1979)10月27日

C 07 C 69/61

16 C 46

7824—4H

発明の数 3

C 08 F 20/22

26(3) B 162.1

6779—4J

審査請求 未請求

(全 11 頁)

⑭メチルーテトラハロゲンベンジルエステルおよび該エステルをベースとする重合体および共重合体並びに該重合体を使用せる難燃化プラスチック

⑯発明者 エゴン・ノルベルト・ペーテルゼン
ドイツ連邦共和国ノインキルヘン・ゼールシャイト・イム・イムメンタール42

⑰特 願 昭54—41143

⑰出 願 人 デイナミート・ノーベル・アクチエンゲゼルシャフト

⑱出 願 昭54(1979)4月6日

優先権主張 ⑲1978年4月7日 ⑳西ドイツ(DE)㉑P2815035.8

ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・ベチルク・ケルン(番地なし)

㉒発明者 ヴエルネル・シユミット
ドイツ連邦共和国ザンクト・アウグスティン・ドラツヘン・フエルスシユトラセ49

㉒代理人 弁護士 ローランド・ゾンデル
ホフ

外1名
最終頁に続く

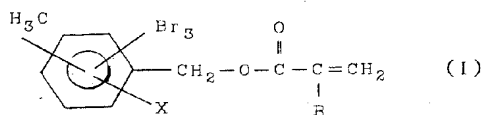
明 細 書

1 発明の名称

メチルーテトラハロゲンベンジルエステルおよび該エステルをベースとするホモ重合体および共重合体並びに該重合体を使用せる難燃化プラスチック

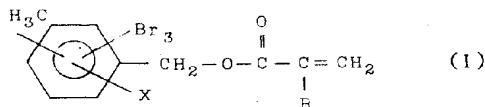
2 特許請求の範囲

1. 構造式:



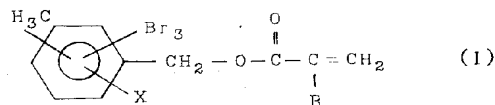
〔式中、Rが水素原子またはメチル基、かつXが臭素原子または塩素原子を表わす〕のメチルーテトラハロゲンベンジルエステル

2. 構造式 (I):



〔式中、Rが水素原子またはメチル基、かつXが臭素原子または塩素原子を表わす〕のメチルーテトラハロゲンベンジルエステルから、場合によりこれと共重合可能なエチレン性不飽和モノマーと、また場合により不飽和モノマーと一緒に、ラジカル形成剤を使用し重合することにより製造されたホモ重合体および共重合体

3. 難燃性成分として、構造式 (I):



〔式中、Rが水素原子又はメチル基、かつXが臭素原子または塩素原子を表わす〕のメチルーテトラハロゲンベンジルエステルをベースとするホモ重合体または共重合体を使用せる難燃化プラスチック

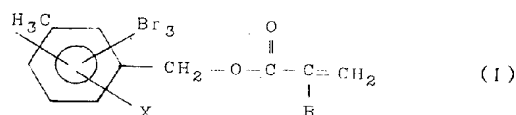
4. プラスチックが高融点のもしくは高温で加工すべきプラスチックである、特許請求の範

出第3項記載の難燃化プラスチック

5. プラスチックが高融点の熱可塑性ポリエステルである、特許請求の範囲第3項記載の難燃化プラスチック
6. 式(1)の難燃剤を5~20重量%の量で添加せることを特徴とする、特許請求の範囲第3~第5項のいずれかに記載の難燃化プラスチック
7. アンチモン化合物または硼素化合物のような相乗作用性の物質が2~12重量%の量で添加されていることを特徴とする、特許請求の範囲第3~第6項のいずれかに記載の難燃化プラスチック
8. 充填剤及び強化剤が2~60重量%の量で添加されていることを特徴とする、特許請求の範囲第3~第7項のいずれかに記載の難燃化プラスチック
9. プラスチックが高融点の熱可塑性ポリエステルである、特許請求の範囲第8項記載の難燃化プラスチック

3 発明の詳細な説明

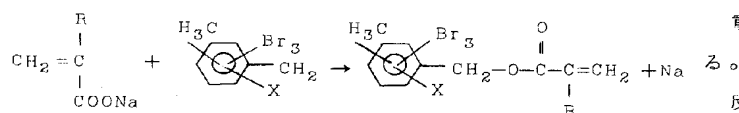
本発明は、構造式(1)：



〔式中、Rが水素原子またはメチル基、かつXが臭素原子または塩素原子を表わす〕のメチル-テトラハロゲンベンジルアルコールの不飽和エステル、および式(1)のエステルをベースとするホモ重合体および共重合体並びに該重合体を使用せる難燃化プラスチックに関する。

この不飽和エステルの製造は、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩とメチル-テトラハロゲンベンジルクロリドまたはメチル-テトラハロゲンベンジブロミドとを反応させることにより行なわれる。

メチル-テトラハロゲンベンジルハロゲニドの反応は、式：



により行なわれる。

メチル-テトラブロムベンジルクロリドを製造する場合、わずかな分量の臭素が塩素により交換されることがあり、しかしながらBrの代りに構造単位当り最高1個のCl、一般に最高0.3個のCl、さらに一般に0.1個までにすぎないClが芳香族核中に生じる。これら構造式はこの事実が配慮されている。

これらメチル-テトラハロゲンベンジルハロゲニドは、化学量論的量の、しかしながら有利に化学量論的に10モル%まで、極めて有利に5モル%までの過剰量の、アクリル酸またはメタクリル酸のアルカリ金属塩とエステルに反応せしめられることができる。

重合禁止剤を存在させるのが極めて有利である。

反応と別々に、もしくは反応の直前に、極性有機溶剤中で、アルカリ金属化合物を添加することによりアクリル酸またはメタクリル酸がアルカリ金属塩に変換されることができる。

アルカリ金属化合物は、水酸化アルカリ金属のうち水酸化ナトリウムが極めて有利であるが、炭酸塩またはアルコレートを使用しても良好な結果が得られる。アクリル酸ないしはメタクリル酸およびアルカリ金属間の塩形成が、10~80℃の温度で、有利に室温で行なわれることができ、その場合、溶剤中に装入された酸にアルカリ金属が、水酸化アルカリ金属または炭酸アルカリ金属が使用される場合は水溶液の形で添加される。重合禁止剤を、すでに塩が形成される際に存在させることができる。

メチル-テトラハロゲンベンジルハロゲニドを装入した後、50~150℃、有利に80~130℃に加熱し、かつ実際に完全な収量が得

られるまで反応させる。反応時間は0.5～4時間である。大てい、メチルーテトラハロゲンベンジルブロミドが、そのクロリドよりも活性である。

反応率は、生じる臭素化—または塩素化アルカリ金属を例えばモール法(Mohr)により定量することにより追跡されることができる。

例えば、極性溶剤としては、炭素原子数1～4を有するアルコール、グリコール、エーテルアルコール、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジメトキシエタン、ジメチルアセトアミド、N-メチルピロリドンおよびジメチルスルホオキシドまたはこれらの混合物が適当である。有利に、エチレングリコールモノメチルエーテルが使用される。成分が重合するのを回避するため、フェノール系の重合禁止剤、例えば、ヒドロキノン、p-ベンゾエキノン、ピロカテキン、4-第3ブチルピロカテキン、ヒドロキノンモノエチルエーテルが適当である。有利に、ヒドロキノンが使用される。重合禁止剤の

量は、使用せるアクリル酸ないしはメタクリル酸に対し5重量%までであることができる。

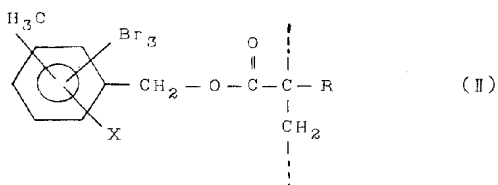
メチルーテトラハロゲンベンジルハロゲニドに対し1～5モル%過剰量の、(メタ)アクリル酸のアルカリ金属塩が反応を完全にするため有利であり、とりわけ過剰分が反応後にハロゲン化アルカリ金属と一緒に分離されることができる。

アルカリ金属アクリレートないしは—メタクリレートの溶液中で、5モル%まで、有利に3モル%までのわずかな化学量論的過剰量の酸が有利である。

反応後に、沈殿せるハロゲン化アルカリ金属が、場合により重合せるわずかな分量のアクリル—ないしはメタクリルエステルと一緒に、例えば溶存エステルと濾別または遠心分離することにより分離される。

溶液からは、式Iのエステルが、濾液を例えば冷却することにより結晶で得られ、または例えば水で沈殿されかつ有利に室温で乾燥される。

本発明の他の目的は、構造式(II)：



(式中RおよびXが式(I)におけると同じものを表わす)の基本構造単位を含有する、式(I)の不飽和エステルをベースとする重合体および共重合体である。

有利に、単独重合のまた共重合の重合機構も、たとえ重合開始が陰イオン性で行なわれたとしてもラジカル性である。ラジカル形成剤として、有機または無機過酸化物もしくは脂肪族アゾ化合物が使用されることができる。有利に使用されるのが、ジクミルペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド並びにアジソ酪酸ニトリルである。この場合ラジカル形成剤は、高エネルギー放射線またはレッドツクス反応により熱分解

が促進されることができる。一般に0℃～150℃の範囲内の常用重合温度が挙げられる。また、放射線による、場合により増感剤の存在における重合開始、もしくは熱的な重合開始が可能である。

場合により行なわれる陰イオン重合の範囲内で、重合開始剤として、アルカリ金属またはアルカリ土金属、そのアルキル、アルコレート、アミドないしはグリニャール化合物が使用されることができる。

共重合体を製造するためのモノマーとしては、式Iの不飽和エステルと共重合可能なエチレン性不飽和モノマー、なかんずくスチロール、アルコリド基中に有利に炭素原子数1～6を有するアクリル酸エステルおよびメタクリル酸エステル、置換せざるおよび塩素—または臭素置換せるベンジルアクリレートおよび—メタクリレート、置換せざるおよび塩素—または臭素置換せるキシレンビスアクリレートまたは—ビスメタクリレート、アクリルニトリル、ブタジ

エンおよびイソブレン、並びにフマル酸およびマレイン酸ないしはその無水物およびそれらのエステルが適当である。この場合同じく、多数のコモノマーを重合させターポリマーにすることが可能である。有利なコモノマーは、スチロール、アクリル酸およびメタクリル酸エステル、並びにフマル酸およびマレイン酸のエステルおよびポリエステルである。後者のポリエステルの場合、エチレングリコールまたはネオペンチルグリコールのようなジオール成分、フマル酸またはマレイン酸のような不飽和酸成分並びに場合により付加的な飽和ジカルボン酸成分をベースとする不飽和ポリエステル樹脂の有利にスチロール溶液の硬化物が挙げられ、その場合フマル酸またはマレイン酸エステルの二重結合と反応性溶剤、有利にスチロールとの架橋共重合位置へ式Ⅰのエステルも一緒に包含される。

本発明による式Ⅰのエステルの重合および、前述せるモノマーとの共重合は、塊状法、溶液

法または懸濁法で実施されることができ。式Ⅰのエステルが室温で固体の結晶物質であるとしても、スチロールもしくはアクリルまたはメタクリル酸エステルのような液状コモノマーとの共重合が乳化重合法により可能である。

重合および共重合で使用される式Ⅰのモノマーは、常法であらかじめ製造および単離されていることができる。しかしながら殊に有利な方法において、不飽和エステルの重合を、該エステルの単離および精製を中間挿入せずに同じ容器または他の容器中で実施することが可能である。従つて、1つの連続する作業工程でモノマーの製造および重合ないしは、適当なコモノマーを添加せる場合は共重合が行なわれることができる。

例えば、式Ⅱのポリアクリレートまたはポリメタクリレートの製造が、メチルーテトラブロムベンジルハロゲンイドから唯一の操作工程で、製造されたモノマーをその溶液中で、場合により他の溶剤で希釈した後重合開始剤と混合しか

く空気排除下に重合温度にするだけで可能である。モノマーエステル製造の随伴物質は重合反応を阻止しない。一貫工程で製造された重合体は、単離されかつ精製された式Ⅰのエステルから製造された生成物と同じ特性を有する。

不飽和ポリエステル樹脂（UP樹脂）を硬化させる場合、UP樹脂のマレイネートないしはフマレート二重結合が、架橋剤、一般にスチロールの二重結合と、並びに本発明の場合は本発明により添加された式Ⅰの不飽和エステルの二重結合と架橋性のラジカル共重合下に反応する。

式Ⅰの不飽和エステルを添加することにより、なかんずく耐衝撃性およびノッチ入り耐衝撃性並びに曲げ強度の有用な特性改善が得られ、その場合意外にも耐熱変形性が維持されたままである。このためには一般に、式Ⅰのエステルが、硬化されるUP樹脂に対し10～20、有利に15～20重量%である。

本発明によるホモ重合体および共重合体は熱

可塑性重合体である。

予期に反し、ハロゲン含分が重合を阻止しない。それどころか、ハイポリマー性の不架橋ホモ重合体、不架橋共重合体ないしは硬化せるUP樹脂が得られ、これらがハイポリマーを代表する、大きい耐衝撃性、引裂き強度および高いビカー（Vicat）ないしはマルテンス（Martens）温度のような特性を有する。意外にも、これらホモおよび共重合体は異常に大きい熱安定性を有し、その結果変色または分解現象がなく難点のない加工が、熱可塑性プラスチックに常用の加工温度で行なわれることができるか、ないしは容易な加工が、化学的に類縁の重合体と比べ高められた温度で可能になる。

製造されたプラスチックは、重合体ないしは共重合体のハロゲン含分により、微生物による劣化および分解に対する改善された耐性を有し、このハロゲン含分が、ハロゲン含有エステルが巨大分子中へ組込まれたことにより、静菌性または静真菌性に作用する物質をただ添加した

場合と異なり消失し得ることがない。

ポリエチレンテレフタレート及びポリブチレンテレフタレートのような熱可塑性ポリエステルは今日広範な普及を見、特にポリブチレンテレフタレートは数多くの良好な特性、例えば容易な加工性、迅速な結晶化能、該テレフタレートから製造した成形体の良好な衝撃強さ、硬さ及び寸法正確度のため、注目される市場性を獲得している。該テレフタレートは良好な電気特性のために電気工業においても広範な応用分野を有する。

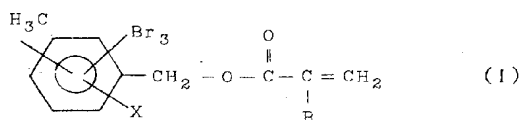
しかし、数多くの熱可塑性プラスチックと同様に熱可塑性ポリエステルも、それが易可燃性であり、このためにその使用が多くの場合制限されるか又は不可能であるという欠点を有する。この種のポリエステルの難燃化を試験がないわけではなく、市場においてもポリエステル用の付加的な難燃剤として種々の物質が提供される。しかし、このような難燃剤に課せられる要求は、多種多様であつて、これまで問題の満足を解決

は知られていない。すなわち、例えばポリブチレンテレフタレート(PBT)に好適な難燃剤は、ポリエステルの外觀ならびに物理的及び化学的性質を悪化させてはならない。難燃剤はコンパウンドから拡散浸出してはならず、この場合難燃剤は蒸気圧のために失われ、それによつて難燃性も失われるか、あるいは成形体の表面に皮膜を形成する、すなわち白亜化されるかのいずれかである。この種の成形体は特に電気工業には全く利用できない。更に、好適な難燃剤の前提条件は十分な熱安定度であり、そのため240℃～300℃のコンパウンドの高い加工温度に分解せずに耐え、あとで成形体を実際に使用した場合でも長時間にわたり高められた温度に、分解もしくは変色を惹起することなしに耐える。最後に、難燃剤の価格は一定の範囲を越えてはならない。

付加的難燃剤としては特に臭素化ジフェニル又はジフェニルエーテル、もしくは数多くの他の臭素又はハロゲン含有化合物が提案されてい

る。これら殆んど全ての化合物は白亜化し、かつ殆んど全てが例えばPBTの性質を著しく悪化させかつ脆化し、その結果該化合物は強化PBTに殆んど使用できず、非強化PBTには実際に使用できない。

意外なことに、難燃剤として構造式(1)：



〔式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、XはBr又は場合によつてはClを表わす〕で示されるメチル-テトラハロゲンベンジルエステルを主体とするホモ重合体又は共重合体を使用すれば、これらの欠点を阻止し得ることが判明した。単位構造式あたり最高1個のClが存在すべきであるが、一般に芳香族核にBrの代りにCl 0.3個、特にCl 0.1個だけが存在する。

この重合体は西ドイツ特許出願第P2800020.6

号に記載されている。

この重合体及び共重合体は、公知の臭素含有難燃剤を著しく凌駕する高い熱安定度を有し、熱可塑性ポリエステルの加工温度において分解せずに混入でき、むしろ変色又は他の分解現象が生じることなく数回熱可塑性加工してコンパウンド成形体となしうることを判明した。第2に、新規難燃剤は良好な難燃性及び極めて良好な自己消火性を惹起する。

また高い加工温度を有する他の高融点プラスチックないしは高められた使用温度で用いられるプラスチック、例えばポリエーテル、ポリアセタール、ポリスルホン、ポリイミド、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリアリールエステルにも新規難燃剤は分解現象又は変色なしに使用し得る。

更に、この難燃剤は任意の難燃化すべきプラスチックにも、例えばポリエチレン、ポリプロピレン及びポリブチレンのようなポリオレフィン、ポリアクリレート及びポリメタクリレート、

ポリアクリルニトリル、ポリスチロールならびにこれらのものからの共重合体及び三元重合体、例えばアクリルニトリル又はメタクリレートとブタジエン及びスチロールとの共重合体及び三元共重合体において、良好な材料特性の維持が重要である場合に使用できる。

難燃剤のハロゲン含有量はホモ重合体の場合に40～約65重量%、特に40～60重量%であることができ；共重合体の場合にはハロゲン含有量は約20～45重量%である。

更に、前記単位構造式を有する共重合体はそれ自体プラスチック原料又はプラスチック原料の一部として使用することもできる。従つて、プラスチックの種類はそれ自体制限されてない。しかし、一部はそれ自体粉末状熱可塑性樹脂である難燃剤を熱可塑性樹脂に添加するのが特に有利である。高融点又は高温で加工すべきプラスチック、殊に熱可塑性樹脂に対する難燃剤は、比較し得る高い熱安定度の物質として特に重要である。

本発明の他の目的は、プラスチックが高融点又は高温で加工すべきプラスチックである特別なプラスチック、ならびにプラスチックが高融点の熱可塑性ポリエステルである特別なプラスチックである。

このプラスチックは、有利に相乗作用物質、例えばアンチモン化合物又は硼素化合物、特に三酸化アンチモンを2～12重量%、特に4～7重量%の量で含有することができる。

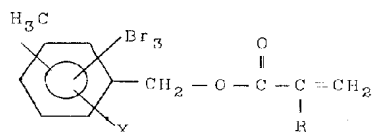
充填剤及び補強剤を2～60重量%、特に10～40重量%の量で含有する難燃化プラスチックが本発明の特別な実施態様である。

優れた充填剤及び補強剤はすべての種類のガラス繊維である。

充填剤及び補強剤としてのガラス繊維は高融点の難燃化熱可塑性ポリエステル、特にポリブチレンテレフタレート及びポリエチレンテレフタレートにおいて特に重要である。

全ての百分率による量の記載はプラスチックコンパウンドもしくはプラスチックの全量に対

従つて、本発明のもう1つの目的は、難燃性成分として、構造式(1)：



〔式中、Rは水素原子又はメチル基を表わし、XはBr又は場合によつてはClを表わす〕で示されるメチルテトラハロゲンベンジルエステルを主体とするホモ重合体又は共重合体を含む難燃化プラスチックである。

するものである。

微細粉末として存在するこの難燃剤の混入は、公知方法により、難燃剤を場合によつては相乗剤及び他の添加剤と一緒に適当な混合容器中でプラスチックと混合し、次に混合物を熱可塑性樹脂用加工に供給することによつて行なうことができるが、この混合物を重縮合もしくは重合中に反応実施を損ねることなくプラスチックに添加することもできる。

新規難燃剤はそれで難燃化したプラスチックの特性に極めて僅かな影響を与えるにすぎない。該難燃剤は、強化及び不強化PBTにおいて例えば Sb_2O_3 のような相乗剤6～12重量%、特に8～10重量%の添加量ですでに顕著な難燃性を提供する（それというのもアンダーライター実験室の方法9.4号により達成し得る最良値V0が測定されるからである）が、プラスチックの機械的値、例えばDIN 53453により測定した、本発明による難燃化コンパウンドにおける衝撃強さは、難燃化されていない製品

の場合よりも劣悪でなく、その結果難燃剤は許容されぬほど機械的特性に影響を与えることなく、極めて良好な成果を収めて充填又は強化PBTだけでなく不強化材料にも使用することができる。

その他のプラスチックの場合にも同様に特性値はほんの僅か損なわれるにすぎない。こうして難燃化された材料、特に高融点のプラスチックは殊に電気工業における使用、電気装置の組立て、例えばスイッチカバーに絶縁技術において及び類似用途に対する使用にも最適である。それというのも該難燃剤はPBTとは極めて良好に相容性であり、それと共に成形体は150℃で28日間の貯蔵後でさえチョーキングも高められた重量損失も示さないからである。難燃化が充填剤及び強化剤の灯心作用のために周知のように不強化材料の場合よりも困難である強化又は充填プラスチックにおける難燃測定も特に良好な結果を示す。

以下に、本発明を実施例につき詳説する。

リルエステルを吸引濾別し、冷エチレングリコールモノメチルエーテルで1回および引続き水で2回洗浄し去りかつ室温で真空下に P_2O_5 上で乾燥する。

収量：p-メチル-テトラブロムベンジルアクリレート396g(理論量の80%)。

ビージング(Beesing)後に二重結合含分を測定することにより、98.2%のアクリレート純度が得られる。

| | | | |
|----------|---------|-----|---------|
| 元素分析：計算値 | C 26.8 | 実測値 | C 26.9 |
| | H 1.6 | | H 1.8 |
| | Br 65.1 | | Br 65.0 |
| | O 6.5 | | O 6.3 |

例 2 (p-メチル-テトラブロムベンジルメタクリレートの製造)

例1に記載せるような反応容器中で、溶剤としてのエチレングリコールモノエチルエーテル1000ml中で例1の反応条件下にメタクリル酸190.3g(1.05モル)および、50%水溶液としてのNaOH 41.2g(1.03モル)を、

実施例の「%」は、別記しない限り全て「重量%」を表わす。

例 1 (p-メチル-テトラブロムベンジルアクリレートの製造)

攪拌装置、滴下漏斗および還流冷却器を設けた3つ首フラスコ中で、エチレングリコールモノメチルエーテル1200ml中にアクリル酸75.6g(1.05モル)およびハイドロキノン1gを溶解し、かつこの溶液に室温で攪拌下に、水40ml中に溶解したNaOH 41.2g(1.03モル)を滴加する。引続き、p-メチル-テトラブロムベンジルブロミド501g(1モル)を装入し、温度を110℃に高めかつ2時間110℃で攪拌する。

大体において、反応し不飽和エステルになるとともに、沈殿するNaBrにより混濁が生じる。モール法によりNaBrを定量することにより、反応時間2時間後に反応率99%が得られた。熱時に不溶成分と吸引濾別し、かつ濾液を+5℃に冷却する。晶出せる式I(R=H)のアク

ハイドロキノン1gの存在においてp-メチル-テトラブロムベンジルブロミド501g(1モル)と反応させる。

110℃で2時間後に、モール法によりブロミド定量することにより反応率97%を得た。重合体の量は、例1におけるよりも幾分大である。

熱時に、不溶性の重合体並びにNaBrと吸引濾別し、溶液を+5℃に冷却する。晶出せる式I(R=CH₃)のメタクリルエステルを吸引濾別し、冷エチレングリコールモノエチルエーテルで1回および引続き水で2回洗浄し去りかつ室温で真空下に P_2O_5 上で乾燥する。

収量：p-メチル-テトラブロムベンジルメタクリレート368g(理論量の73%)

融点：113~116℃

純度：97.4%(二重結合含分から計算)

| | | | |
|----------|----------|-----|---------|
| 元素分析：計算値 | C 28.45 | 実測値 | C 28.7 |
| | H 1.97 | | H 2.0 |
| | Br 63.24 | | Br 63.1 |

0 6.34 0 6.1

例 1 ないしは 2 に記載せるような適当な方法で、 α -メチルテトラブロムベンジルブロミドおよび m -メチルテトラブロムベンジルの ブロミド と Na- α -アクリレートないしは Na-メタクリレートとを反応させ、かつ相応するアクリレートないしはメタクリレートを得た。

例 3 (エステル製造および重合)

攪拌装置、選流冷却器および滴下漏斗が備えられた反応容器中で、アクリル酸 7.6 g (1.05 モル) およびハイドロキノン 0.5 g をエチレングリコールモノメチルエーテル 1100 ml 中に溶解し、かつ攪拌下に水酸化ナトリウム 41.3 g (1.03 モル) の水 42 ml 中溶液を滴加する。引続き、 α -メチルテトラブロムベンジルブロミド 50.7 g (1 モル) を装入しかつ反応温度 110℃ に加熱する。110℃ で 2 時間後に、ブロミド定量することにより反応率が実際に定量される。

わずかな窒素気流の流動下に、重合開始剤と

してのジクミルペルオキシド 5 g を添加しかつ温度を 125℃ に上昇させる。5 時間 125℃ で重合させる。得られた重合体懸濁液を、このバッチが冷却せる後吸引濾別し、メタノールで 1 回および水で 2 回洗浄し去りかつ温度を 150℃ まで上昇させて乾燥する。

ポリ- (α -メチルテトラブロムベンジル)- α -アクリレート 46.0 g が白色粉末として得られる；収率 93.5%。コフラー・バンク法 (Kofler-Bank) による軟化点：240℃。

元素分析：計算値 C 26.9 実測値 C 26.6

Br 65.3 Br 64.8

重量損失率：(熱重量分析；空気雰囲気下 8℃ / 分)

286℃ で 1 重量%；301℃ で 5 重量%；312℃ で 10 重量%。

適当な方法で、 α -化合物の代りに α -ないしは m -メチルテトラブロムベンジルブロミドを使用せる場合、ポリ- (α -ないしは m -メチルテトラブロムベンジル)- α -アクリレートが

得られる。

例 4 (エステル製造および重合)

例 3 の反応条件下に、メタクリル酸 9.04 g (1.05 モル)、水 40 ml に溶解せる水酸化ナトリウム 41.2 g (1.03 モル) および α -メチルテトラブロムベンジルクロリド 50.1 g (1 モル) から、同時的な重合とともに縮合反応を阻止するためのハイドロキノン 0.8 g の存在において、式 I ($R = CH_3$) のメタクリルエステルモノマーのメチルグリコール 1300 ml 中溶液を製造する。

窒素ガス気流を流動させかつ、重合開始剤としてのジクミルペルオキシド 1.08 g (2 重量%) を添加した後、メチルグリコールの沸騰温度で 5 時間にわたり重合させる。得られた重合体分散液を、冷却後に吸引濾別しかつ前記せるように洗浄しかつ乾燥する。

ポリ- (α -メチルテトラブロムベンジル)- α -メタクリレート 48.1 g が白色粉末として得られる；収率 95.4%。コフラー・バンク法によ

る軟化点：250℃

元素分析：計算値 C 28.5 実測値 C 28.7

Br 63.5 Br 63.2

この重合体は、常用の溶剤に不溶であり、並びに、テトラヒドロフラン、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、 α -ジクロルベンゼン、 N -メチルピロリドンおよびフェノール/ α -ジクロルベンゼン混合物 (60/40) にも不溶である。

同様な方法で、 α -ないしは m -メチルテトラブロムベンジルブロミドと Na- α -メタクリレートとを適当に反応させた場合、ポリ- (α -ないしは m -メチルテトラブロムベンジル)- α -メタクリレートが得られる。

例 5 (共重合体)

α -メチルテトラブロムベンジルアクリレート 200 g (Δ 0.41 モル) およびメチルメタクリレート 200 g (2.0 モル) をトルオール 800 ml 中に溶解する。重合開始剤としてのアゾジイソ酪酸ニトリル 4 g (1 重量%) を添加

した後、窒素雰囲気下に50℃に加熱しかつ30時間にわたり重合させる。この高粘度溶液をトルオール400mlで希釈し、かつこの重合体を過剰量のメタノール中で沈殿させる。メタノールで洗浄しかつ乾燥することにより、共重合体360gが白色粉末として得られる。モノマー混合物に対する収率90%。Br含分30.8重量%。

軟化点：160℃（コフラー・パンク）

ビカー温度：108℃

マルテンス温度：86℃

衝撃強度：11.6 KJ/m²

ノッチ入り衝撃強度：2.9 KJ/m² ←前記から→

難燃性：V O

例 6（共重合体）

例5の操作方法により、p-メチルテトラブロムベンジルアクリレート80g（0.163モル）およびメチルメタクリレート320g（3.2モル）から共重合体を製造する。収量：370g（92.5%）、Br含分10.7重量%。

マルテンス温度：102℃ 92℃

難燃性：V O

例 9（共重合体）

p-メチルテトラブロムベンジルアクリレート200g（0.41モル）およびスチロール200g（1.92モル）を、トルオール800ml中に溶解しかつアゾジイソ酪酸ニトリル4g（1重量%）を添加した後窒素雰囲気中で30時間にわたり50℃で共重合させる。この重合体溶液から、過剰量のメタノールで共重合体を沈殿させる。吸引濾別しかつ洗浄した後、真空中で乾燥する。

収量：250g（62.5%）、Br含分：29.7重量%。

例 10（共重合体）

例9に相応に、p-メチルテトラブロムベンジルアクリレート80g（0.163モル）およびスチロール320g（3.07モル）から共重合体を製造する。

収量：320g（80%）、Br含分：13.3

軟化温度：145℃（コフラー・パンク）

ビカー温度：97℃

マルテンス温度：77℃

衝撃強度：9.5 KJ/m²

例 7 および 8（共重合体）

例5の溶液重合の操作方法により、p-メチルテトラブロムベンジルメタクリレート200g（0.396モル）およびメチルメタクリレート200g（2.0モル）から共重合体を製造し（例7）、並びにp-メチルテトラブロムベンジルメタクリレート80g（0.159モル）およびメチルメタクリレート320g（3.2モル）から共重合体を製造する（例8）。

| | 例 7 | 例 8 |
|--------|--------------------|----------------|
| 収量： | 320g △80% | 350g △87.5% |
| 臭素含分： | 34.5% | 11.4% |
| 軟化温度： | 180℃ （コフラー・パンク） | 160℃ |
| ビカー温度： | 123℃ | 112℃ |

重量%。

例 11（共重合体）

例9の操作方法により、p-メチルテトラブロムベンジルメタクリレート（式I、R=CH₃）80g（0.159モル）およびスチロール320g（3.07モル）から共重合体を製造する。収量：285g（73%）、Br含分：14.2重量%。

第1表

| | 例 9 | 例10 | 例11 |
|--------|-----------------------|-----------------------|------|
| 軟化温度： | 160℃ （コフラー・パンク） | 155℃ | 160℃ |
| ビカー温度： | 103℃ | 94℃ | 107℃ |
| 衝撃強度： | 10.3KJ/m ² | 10.0KJ/m ² | — |

例 12（不飽和ポリエステル樹脂）

エチレンジグリコール0.5モル、ネオペンチルグリコール0.5モル、無水フタル酸0.4モルおよびフマル酸0.6モルをベースとし、ゲルクロマトグラフで得られた分子量3100を有する不飽和ポリエステル樹脂（UP樹脂）を、スチ

ロール50重量部中50重量部になるまで溶解する。

UP樹脂のステロール溶液中に、全量に対し20重量%の量のp-メチルテトラブロムベンジルメタクリレートを溶解する。硬化(ジベンゾイルペルオキシドのペースト(50%)2重量%を使用し80℃で加熱硬化しかつ135℃で4時間後硬化する)させることにより、以下の特性を有する、透明、殆んど無色の4mm板が得られる。比較のため、同じ方法で硬化せる、ビスアクリレート添加物なしのUP樹脂ステロール溶液と一緒に記載する。

| | UP樹脂 (添加物なし) | UP樹脂/p-メチル テトラブロムベンジルメ タクリレート(80/20) |
|---------------------|-----------------|--|
| 引張り強度 N/mm^2 | 41 | 39 |
| 衝撃強度 KJ/m^2 | 5.4 | 8.9 |
| ノッチ入り衝撃強度 KJ/m^2 | 1.4 | 2.1 |
| 曲げ強度 N/mm^2 | 76 | 87 |
| マルテンズ温度 $^{\circ}C$ | 98 | 97 |

DIN 53453による衝撃強さ

23℃: 10個の被験体破壊せず

0℃: 7個の被験体破壊せず

3個の被験体破壊

同一粘度の純PBTを用いる比較実験は、150℃で28日間貯蔵した後重量損失0.15%を生じる。DIN 53453による衝撃強さ試験において23℃では10個の被験体は破壊せず、0℃では10個の被験体は破壊しない。

例 14 (難燃化プラスチック)

臭素含量53.0重量%及び塩素含量5.1重量%を有する式(1)のポリアクリレート(西ドイツ国特許出願第P2800020.6号の例3により製造、p-メチルテトラブロムベンジルクロリドから出発)を、ミキサー中で Sb_2O_3 、6mm-ガラス短繊維及びPBT顆粒と次の処方に従って一緒にする:

| | |
|-------------------------------|-------|
| PBT (η_{red} 1.53 dl/g) | 56重量% |
| ガラス繊維 | 30重量% |
| ポリアクリレート | 10重量% |

例 13 (難燃化プラスチック)

臭素含有量64.6重量%を有する式(1)のポリアクリレート9重量%及び Sb_2O_3 4重量%を、還元粘度 η_{red} 1.48 dl/gを有するポリブチレンテレフタレートに冷時に混入して全量が100%になるようにする。この混合物を2軸スクリー押出機(Werner & Pfleiderer社製のZDSK)で260℃でストランドに加工し、このストランドを粗砕する。この顆粒から、UL 94による燃焼試験に規定されているような大きさ $1.6 \times 12.7 \times 12.7$ mmの被験体を射出成形する。更に、DIN 53453による衝撃強さを測定するための規格棒を射出成形する。次の測定結果が得られる:

UL 94: V0/V1 (すなわち、新しい状態:

V0; 150℃で7日間

の貯蔵後: V1)

150℃での28日間の貯蔵試験: 変色なし

重量損失: 0.3%

チョーキング: なし

Sb_2O_3

4重量%

混合した後単軸スクリー押出機(Roithenhäuser社製のR45型)でストランド顆粒を製造し、この顆粒を例1と同様に射出成形して被験体にする。例1に相応して実施された測定は次の結果を有する:

UL 94: V0/V0

150℃で28日間の貯蔵試験: 変色せず

重量損失: 0.2%

チョーキング: なし

DIN 53453による衝撃強さ

23℃: 30.7 KJ/m^2

0℃: 31.2 KJ/m^2

同じ粘度の純PBT及びガラス繊維30%を用いる比較試験では150℃で28日間貯蔵後に重量損失0.1%を生じる。DIN 53453による衝撃強さは23℃で38.0 KJ/m^2 、0℃で36.5 KJ/m^2 である。

例 15 (難燃化プラスチック)

例2によるストランド顆粒を単軸スクリー

押出機中でさらに2回可塑化し、再びストランド顆粒に加工し、その後にはじめて射出成形して被験体にする。衝撃強さ及びノッチ衝撃強度の測定で、予想に反して大体において機械的特性は極めて僅かしか損なわれないことが判明した。

難燃性は高い温度での数回の加工にも拘らず低下しなかつた。

例 16 (難燃化プラスチック)

市販のポリエチレンテレフタレート (Kred 1.4 dl/g) を例2によりガラス繊維強化コンパウンドに加工する。大きさ $1.6 \times 12.7 \times 12.7$ mm の被験体は UL 94 による測定で V0/V0 を示す。150℃で28日間貯蔵した後、もチョーキングは生じない。

例 17 (比較例)

例2と同様に実施するが、難燃剤としてポリアクリレートに代りに同量のデカブロムジフェニルエーテルを使用する。加工は可能であり、UL 94 による燃焼試験では同様に良好な値を

生じる。しかし、成形体を150℃で熱処理すると、すでに1日後に表面にデカブロムジフェニルエーテルの明瞭なチョーキング層が認められ、熱処理の経過中に十分に次第に強くなる。

例 18 (難燃化プラスチック)

市販のポリスチロールに一般式 (I) のポリアクリレート (Br 含有量 64.6%) 12重量%を Sb_2O_3 5重量% (この2つの量は完成コンパウンドに対する) と一緒に公知方法により混入する。次に、このコンパウンドから UL 94 による燃焼試験ならびに酸素指数試験 (ASTM D 2863-70 による) に対する被験体を製造する。UL-94 試験では V1 が見い出される。酸素指数試験では難燃性添加物なしの同じポリスチロールの O_2 17.1 容量% に比較して O_2 23.7 容量% の値を生じる。

例 19 (難燃化プラスチック)

例1によるポリアクリレート 9.5 重量%を Sb_2O_3 3 重量% と一緒にポリプロピレン a) 及びポリアクリレート b) に混入する。更に、奥

素 63.2 重量% を有する式 (I) のポリメタクリレート 11.0 重量% をポリブチレンと一緒に加工する。いずれの場合も UL 94 試験及び酸素指数試験において良好な値が得られた。

第1頁の続き

⑦発明者 ノルベルト・フオルコムメル
ドイツ連邦共和国トロイスドルフ・プファレル・ケンテミツヒ
・プラッツツ14

代理人 弁護士 ローランド・ゾンデルホフ

(ほか1名)